28665 DUP.

IGM88RT-202-684-G
CNRC 28665

RÉSULTATS D'UNE EXPOSITION DE CAPTEURS PASSIFS D'OXYDES D'AZOTE ET DE SOUFRE ATMOSPHÉRIQUES À BOUCHERVILLE

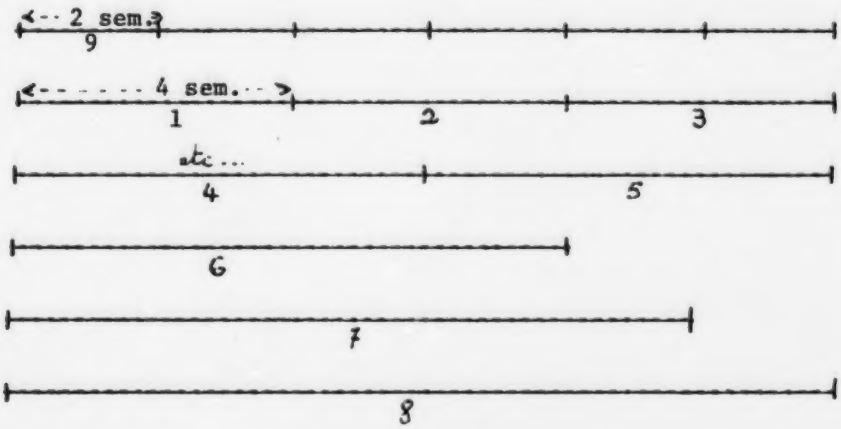
J.J. Hechler

AOÛT 1987

1) INTRODUCTION

Les polluants atmosphériques jouent un rôle important dans la dégradation des matériaux exposés à l'atmosphère (1). Dans le cadre du programme de corrosion atmosphérique (2), la déposition des oxydes de soufre et d'azote atmosphériques seront déterminés par des capteurs passifs dont l'utilité a été démontrée (3). Les oxydes d'azote sont absorbés par une pâte contenant du triethanolamine, alors que les oxydes de soufre le sont par une pâte contenant du peroxyde de plomb. Ces pâtes sont mises dans le fond d'un verre de Petri auquel elles adhèrent. L'ensemble est exposé horizontalement avec la pâte absorbante dirigée vers le sol. Les capteurs utilisés sont disponibles commercialement (4) et ont une surface d'absorption de 18 cm^2.

Afin de mettre au point les méthodes chromatographiques (5) pour l'analyse de NO_2^-, NO_3^-, $SO_4^=$ dans ces deux types de capteurs passifs des polluants atmosphériques, ces deux types de capteurs ont été exposés au site d'exposition de l'IGM. Les plaques ont été exposées entre le 9 septembre et le 2 décembre 1986 et les périodes sont les suivantes:



Ces périodes ont été choisies de façon à pouvoir calculer le taux de déposition d'une période donnée par un résultat d'une plaque ou par la somme des résultats de plusieurs plaques. Les plaques ont été exposées en double. Dans la suite, certaines périodes seulement ont été étudiées. Ces périodes sont numérotées ci-dessus.

II) RESULTATS CONCERNANT LES PLAQUES DE SULFATATION

Les plaques exposées font partie du même lot 319. Deux plaques vierges de ce lot ont donné les valeurs 425 et 438 µm SO_4=/plaque soit une moyenne de 431 µm/plaque. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau I (valeur du blanc retranché). Le bon fonctionnement de ces plaques peut être vérifié en calculant la quantité retenue pour deux périodes: la période des 12 semaines et celle du 8 premières semaines:

12 semaines

Période	8				=	3107 µg
Période	6	+	3		=	3195 µg
Période	1	+	2	+ 3	=	3177 µg
Période	4	+	5		=	3114 µg

8 semaines

Période	6				=	1951 µg
Période	1	+	2		=	1858 µg

La valeur moyenne obtenue pour la période de douze semaines est de 3148 ± 47µg avec un écart entre les deux valeurs extérieures de 88 µg soit un écart maximal de 3%. La valeur moyenne pour 8 semaines est de 1905 ± 46 µm soit un écart entre les 2 valeurs de 5%. Toutes les valeurs obtenues sont nettement au-dessus de la valeur du blanc à part la valeur de la période 9.

On peut ainsi conclure que les plaques de sulfatation fonctionnent très bien pendant au moins une période de trois mois à l'atmosphère. En particulier, elles fonctionnent très bien du point de vue de leur additivité avec une erreur inférieur à 5%. En exposant une seule plaque par période l'erreur maximale est de l'ordre de 10%. La seule condition est que pendant la durée d'exposition, la quantité de SO_2 absorbée est supérieure à la valeur du blanc en SO_2 des plaques (généralement de l'ordre de 300-500 µm/plaque). La figure 1 représente la variation des valeurs obtenues en fonction du temps d'exposition.

III - RESULTATS CONCERNANT LES PLAQUES DE NITRATION

Les plaques exposées font partie du même lot 291. L'analyse de deux plaques vierges a donné les valeurs du blanc suivantes:

NO_2^- : 48 et 55 = moyenne 51 µg/plaque
NO_3^- : 128 et 178 = moyenne 153 µg/plaque
$SO_4^=$: 277 et 322 = moyenne 299 µg/plaque

Les valeurs obtenues après exposition sont données dans les tableaux II a, b et c.

On constate que les écarts entre les valeurs de NO_2^- et NO_3^- données par deux plaques sont importantes. Ceci provient principalement du fait que les valeurs restant faibles par rapport au blanc, le moindre écart devient très important quand il est exprimé en %. Les écarts les plus faibles sont obtenus pour les longues périodes (8-10 semaines) où les valeurs sont de l'ordre de 2 à 3 fois la valeur du blanc. Pour les valeurs de $SO_4^=$, les écarts sont moins importants car leurs valeurs sont plus élevées (5 fois la valeur du blanc pour une période de 12 semaines).

A nouveau, le fonctionnement des plaques en additivité peut être vérifiée. Les différentes valeurs pour NO_2^-, NO_3^-, $SO_4^=$ pour la période 12 semaines et de 8 semaines sont données dans le tableau III. Les écarts sont importants et sont énormes quand les valeurs correspondant aux faibles périodes (4 semaines) sont utilisées. Il y a néanmoins une assez bonne concordance entre la somme des périodes 6+3 et 4+5 pour les trois ions. La valeur de SO_4 de la période 8 est sensiblement plus élevée que celles des périodes 6+3 et 4+5. Pour NO_2^-, on constate que la somme $NO_2^-+NO_3^-$ pour les périodes 8, 6+3 et 4+5 sont voisines. Ce qui peut expliquer que pour la période 8, il a pu y avoir une oxydation des NO_2^- en NO_3^- vu la forte valeur de NO_3^- et la faible valeur de NO_2^-.

En considérant les périodes 6+3 et 4+5 les écarts sont les suivants:

NO_2^- : 131 à 138 soit un écart de 5%
NO_3^- : 209 à 227 soit un écart de 8%
$SO_4^=$: 1170 à 1228 soit un écart de 5%

Ces écarts sont donc comparables à ceux obtenus pour les plaques de sulfatation. Et à nouveau, pour obtenir ces écarts faibles, les valeurs doivent être au moins éales à 2 ou 3 fois la valeur du blanc. Les figures 2 et 3 représentent à nouveau l'évolution des valeurs obtenues en fonction du temps. Si on observe une augmentation continue des valeurs pour $SO_4^=$ et NO_3^-, il n'en va pas de même pour NO_2^- où une chute brutale des valeurs apparaît pour une période totale d'exposition de 12 semaines. Ce fait peut être relié à l'aspect physique du matériel absorbant: avant exposition, celui-ci a un aspect gélatineaux qui en sèchant se transforme peu à peu en poudre qui perd peu à peu son adhésion au support de verre. Ceci montre que ces plaques ne peuvent, comme les plaques de sulfatation, être exposées trois mois: 8 à 10 semaines, dans les conditions des essais, semblent un maximum.

IV - COMPARAISON ENTRE LA TENEUR DES SULFATES OBTENUE PAR LES DEUX PLAQUES

En traçant les valeurs NO_2^-, NO_3^-, $SO_4^=$ sur un même graphique, on constaste un certain parallélisme entre les courbes. Le rapport des valeurs $SO_4^=$ obtenues par ces deux types de plaques est donné au Tableau IV.

Les valeurs s'échelonnent de 1,84 à 10,4. En éliminant les périodes de 2 et de 4 semaines correspondant à de fortes erreurs sur les valeurs, elles sont comprises en 1,84 et 1,71. Ce rapport semble diminuer avec la durée d'exposition. La moyenne des valeurs retenues est de 2,3.

Il est à remarquer que dans ce cas, la quantité de $SO_4^=$ retenue sur les plaques de sulfatation est nettement supérieure à celle retenue par les plaques de nitration. J.E. Sickler et R.M. Richie (6) trouvaient l'inverse en atmosphère contrôlée de laboratoire.

V - CONCLUSION

1) Plaques de sulfatation

Celles-ci fonctionnent de façon satisfaisante pendant au moins trois mois. Une bonne précision de la détermination des sulfates par chromatographie ionique ne peut être obtenue que si la quantité de sulfates retenue est de l'ordre de 2 à 3 fois la quantité de SO_4= présente dans les plaques vierges, c.à.d. d'au moins 700-1000 µg/plaque.

2) Plaques de nitration

Elles semblent fonctionner de façon satisfaisante dans des limites d'utilisation bien précises. Le problème rencontré ici est le suivant: pour déterminer de façon précise les quantités d'ions NO_2^- et NO_3^- retenues par chromatographie ionique, il faut que ces valeurs soient de 2 à 3 fois celle de la valeur de ces ions déjà présents dans les plaques vierges (blancs). Ces valeurs de blanc sont relativement élevées; ceci entraîne une durée d'exposition longue pour absorber une quantité suffisante de NO_x; à Boucherville, cette durée a été de l'ordre de 10 semaines pendant l'automne 1986. Pour de telles périodes, ces plaques sèchent et les produits absorbants risquent de se détacher et de fausser les mesures, parallèlement à une désorption importante de NO_2^-. Ces plaques semblent alors fonctionner de façon satisfaisante dans des absorptions relativement changées en NO_x. Celle de Boucherville est presque trop "pure" en NO_x pour pouvoir utiliser ces plaques avec analyse par chromatographie ionique. Le même phénomène se produit pour l'analyse de SO_4=, il est cependant moins critique, les concentrations de $SO_4^=$ étant plus élevées que celle du NO_x.

3) Valeur des "blancs"

Il est primordial de s'assurer de la valeur des "blancs" et d'exposer ces plaques suffisamment longtemps pour qu'elles absorbent 2 à 3 fois la valeur des "blancs" pour obtenir par chromatographie ionique une valeur précise.

4) Les sulfates

Les plaques de nitration peuvent servir à déterminer les SO_4=. Mais comme leur utilisation semble assez limitée, cette proprité risque de ne pas être utile.

REMERCIEMENTS

Ces résultats ont été obtenus grâce au travail de:

- D. Noel et Hélène Roberge pour l'analyse chromatographique
- J. Boulanger et B. Harvey pour les travaux d'exposition.

REFERENCES

1) H. Guttman, P.J. Sereda
ASTM STP 435, 1968, p.326.

2) J.J. Hechler
Études en cours dans le domaine de la corrosion atmosphérique; Rapport No. 86-202-001 IGM, 12/01/1986.

3) M. Benarie, F.L. Liffert
Atmos. Environ., 20 (1986) 1947.

4) Serco, Cedar Falls, Iowa, U.S.A.

5) D. Noel, H. Roberge, J.J. Hechler
Single-column Ion Chromatography of Passive Monitors for Atmospheric Pollution. En préparation.

6) J.E. Sickles, R.M. Ritchie
Atmos. Environ., 21 (1987) 1385.

$SO_4^=$

Période No.	Durée	µg/plaque	Moyenne	Écart
1	4	707-657	682	7%
2	4	1144-1207	1176	5%
3	4	1381-1257	1319	9%
4	6	1281-1419	1350	10%
5	6	1731-1794	1764	4%
6	8	1794-1957	1876	9%
7	10	1258-2694	2526	13%
8	12	3019-3194	3107	6%
9	2	319-331	325	4%

TABLEAU I

NO_2^-

Période	Durée (semaine)	µg/plaque	Moyenne	Écart
1	4	0 - 1	0	-
2	4	0 - 6	3	-
3	4	0 - 0	0	-
4	6	59 - 49	54	9%
5	6	154 - 0	77	100%
6	8	64 - 104	84	48%
7	10	141 - 167	154	17%
8	12	67 - 69	68	2%
9	2	0 - 0	0	-

TABLEAU IIa

(Blanc 51 µg/pl.)

NO_3^-

Période	Durée (semaine)	Masse (µg/plaque)	Moyenne (µg/plaque)	Écart en 2 vol. (%)
1	4	37 - 15	26	85%
2	4	24 - 30	27	22%
3	4	47 - 85	66	58%
4	6	119 - 60	90	67%
5	6	142 - 132	137	7%
6	8	127 - 159	143	22%
7	10	272 - 292	282	7%
8	12	289 - 312	300	8%
9	2	17 - 39	28	79%

TABLEAU IIb

(Blanc 153 µg/pl.)

$SO_4^=$ (Nitration)

Période	Durée	Masse	Moyenne	Écart
1	4	296 - 161	229	59%
2	4	291 - 286	288	1%
3	4	311 - 271	291	14%
4	6	591 - 446	519	28%
5	6	659 - 643	651	3%
6	8	1001 - 873	937	14%
7	10	1159 - 1193	1176	3%
8	12	1581 - 1801	1691	13%
9	2	21 - 42	31	68%

TABLEAU IIc

(Blanc 299 µg/pl.)

Durée	12 semaines				8 semaines	
Période	8 (12)	6 + 3 (8) (4)	1 + 2 + 3 (4) (4) (4)	4 + 5 (6) (6)	6 (8)	1 + 2 (4) (4)
NO_2^-	68	138	3	131	84	3
NO_3^-	300	209	119	227	143	53
$SO_4=$	1691	1228	808	1170	937	517

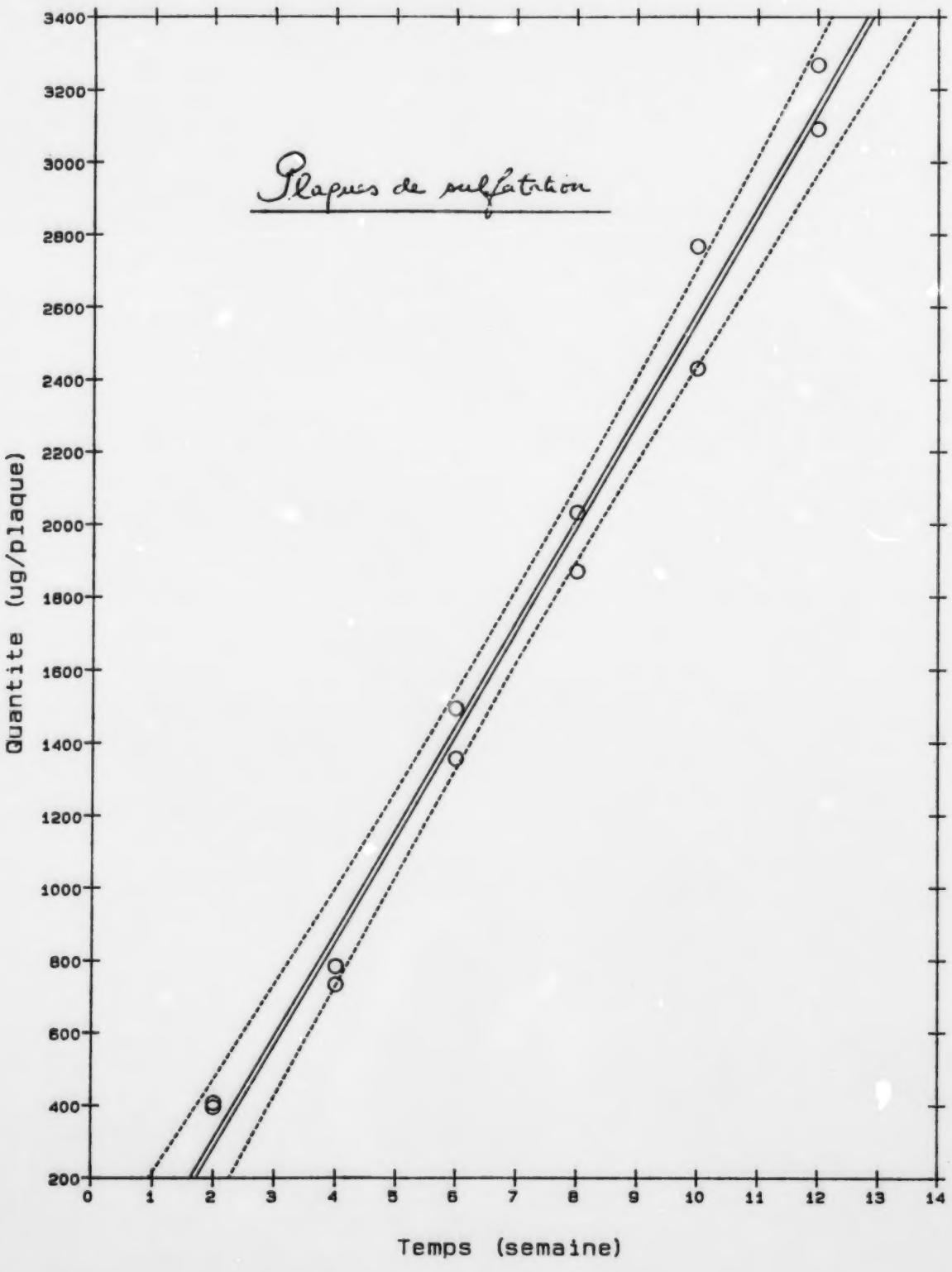
TABLEAU III

Additivité pour les plaques de nitration

Période	$SO_4^=$ (1) sulfatation	$SO_4^=$ (2) nitration	$R = \frac{1}{2}$
1 (4)	682	229	(2.98)
2 (4)	1176	288	(4.08)
3 (4)	1319	291	(4.53)
4 (6)	1350	519	2.60
5 (6)	1764	651	2.71
6 (8)	1876	937	2.00
7 (10)	2526	1176	2.15
8 (12)	3107	1691	1.84
9 (4)	325	31	(10.4)

Comparaison entre les plaques de sulfatation et de nitration

TABLEAU IV



O sulfate

285.192857*X -277.266667

Fig. 1.

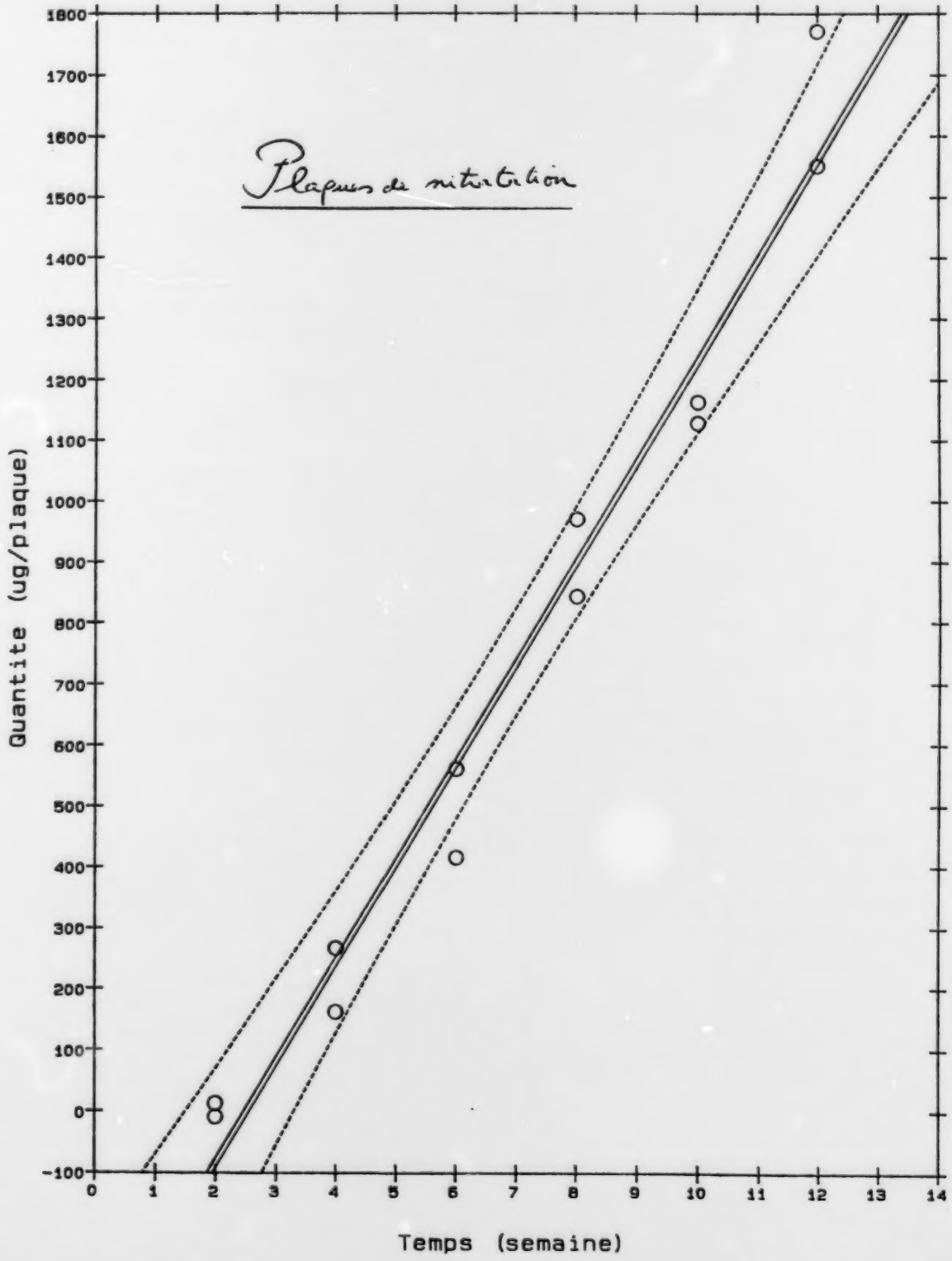

Plaques de nitrification
Quantite (ug/plaque)
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Temps (semaine)
sulfate
164.442857*X -414.766667

Fig. 2

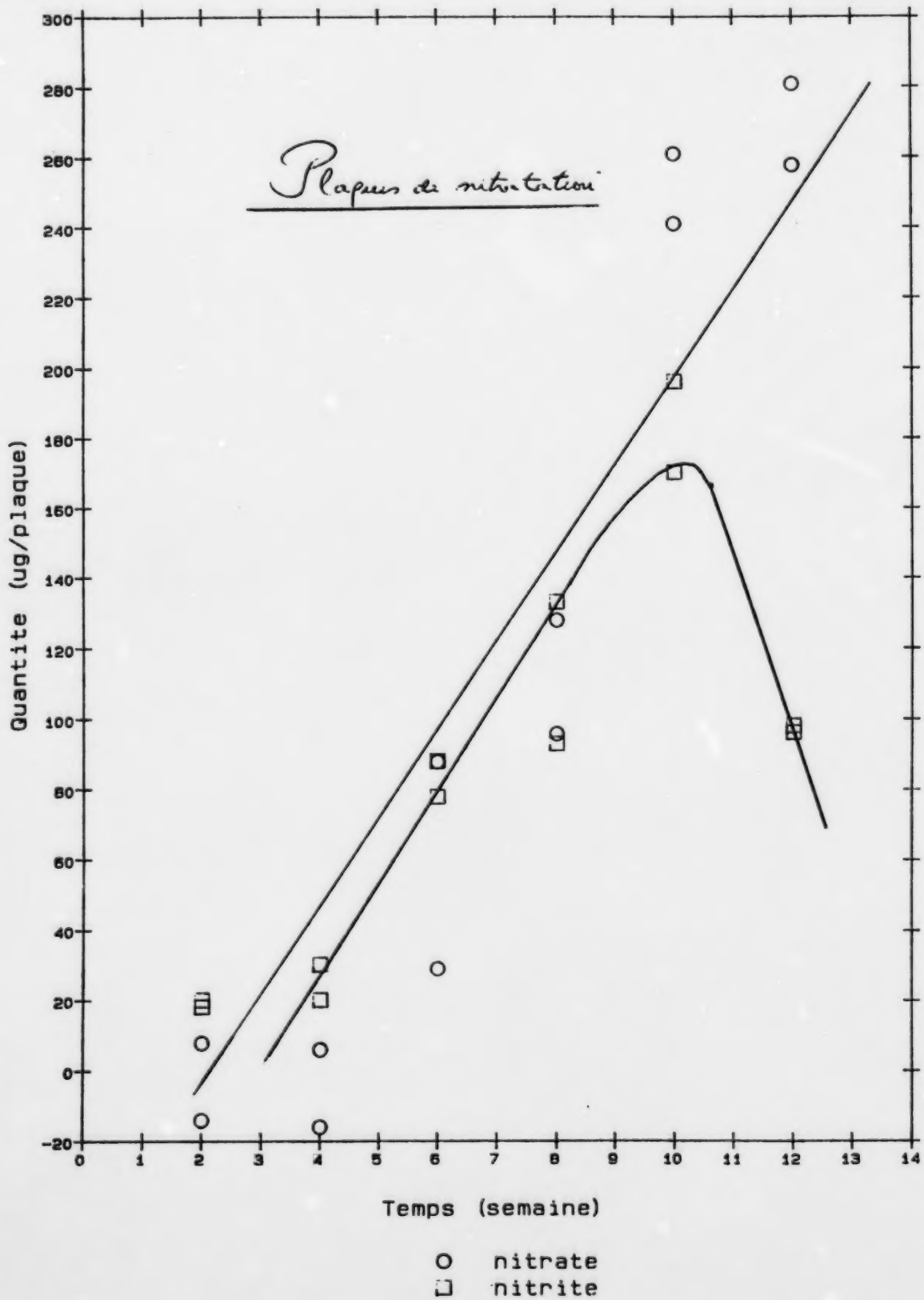

Plaques de nitrification
Quantite (ug/plaque)
Temps (semaine)
nitrate
nitrite

Fig. 3